



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07F 9/08, 9/6581, C08J 5/00, C08K 5/5399, C08L 85/02, 101/00, C09K 21/12, 21/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO00/09518</b></p> <p>(43) 国際公開日 <b>5 2 0 8 4 2</b> 2000年2月24日(24.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04256</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月5日(05.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/228897 1998年8月13日(13.08.98) JP 特願平10/248415 1998年9月2日(02.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中長偉文(NAKACHO, Yoshifumi)(JP/JP) 藪原忠男(YABUHARA, Tadao)(JP/JP) 多田祐二(TADA, Yuji)(JP/JP) 西岡洋一(NISHIOKA, Yoichi)(JP/JP) 〒771-0130 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>CROSS-LINKED PHENOXYPHOSPHAZENE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, FLAME RETARDANT, FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, AND MOLDED FLAME-RETARDANT RESIN</b></p> <p>(54)発明の名称 架橋フェノキシホスファゼン化合物、その製造法、難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体</p> <p>(57) Abstract A flame retardant which has advantages, for example, that it is halogen-free, has a high melting point, is lowly volatile, and does not impair the properties inherent in resins. The flame retardant comprises a cross-linked phenoxyphosphazene compound which is a compound obtained by cross-linking a phosphazene compound with cross-linking groups, e.g., phenylene groups, each cross-linking group being interposed between two oxygen atoms left by phenyl group elimination, and which has no free hydroxyl group (derived from the cross-linking group) in the molecule and contains phenyl groups in an amount of 50 to 99.9 % based on the total number of all the phenyl groups in the phosphazene compound.</p>		

(57)要約

本発明は、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ樹脂本来の特性を低下させない等の利点を備えた難燃剤を提供する。本発明の難燃剤は、ホスファゼン化合物をフェニレン基等の架橋基で架橋した化合物であって、該架橋基はフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在しており、分子中にフリーな水酸基（架橋基に由来する）を有さず、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%である架橋フェノキシホスファゼン化合物からなるものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LI センチンシュタイン	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SI スロベニア
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GAB ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GGB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
BB バルバドス	GBD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BF ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BG ブルガリア	GH ガーナ	MA モロッコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GM ガンビア	MC モナコ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GN ギニア	MD モルドヴァ	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR キリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU クロアチア	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	PL ポーランド	
DE ドイツ	KR 韓国	PT ポルトガル	
DK デンマーク		RO ルーマニア	

## 明 細 書

架橋フェノキシホスファゼン化合物、その製造法、  
難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体

## 技 術 分 野

- 5      本発明は、架橋フェノキシホスファゼン化合物、その製造法、難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体に関する。

## 背 景 技 術

- 10      合成樹脂は優れた成形加工性、機械的特性、外観等の特徴から、電気・電子製品、OA機器、事務機器、通信機器等の各分野で使用されているが、使用用途によっては内部部品の発熱、発火等の問題から、難燃化が必要とされる。

- 15      合成樹脂の難燃化に当っては、樹脂成形前に難燃剤を添加する方法が一般的である。難燃剤は、ハロゲンを含む難燃剤とハロゲンを含有しない難燃剤とに大別される。

- 20      ハロゲン含有難燃剤としては、例えば、テトラブロモビスフェノール-A等の有機ハロゲン化合物、トリス（クロロエチルホスフェート）、トリス（2，3-ジブロモプロピル）ホスフェート等のハロゲン含有有機リン化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有難燃剤は、

優れた難燃効果を有する反面、マトリックスである合成樹脂の熱安定性を低下させ、樹脂の劣化や着色を引き起こし、更に以下のような欠点を有している。ハロゲン含有難燃剤は、熱分解によりハロゲン化水素を発生し、それにより金型を腐食させたり、成形時や燃焼時に低分子量の有毒なハロゲン化合物を副生する。

また、ハロゲンを含有しない難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機金属水酸化物、トリフェニルホスフェート（T P P）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）（R D P P）、トリキシリルホスフェート（T X P）等の有機リン化合物（E P 特許第 1 7 4 4 9 3 号、オランダ特許第 8 8 0 2 3 4 6 号、特開平 5 - 1 0 7 9 号公報、U S P 第 5 1 2 2 5 5 6 号）等を挙げることができる。

無機金属水酸化物が難燃性を示すのは、その熱分解より水が生成するためであるが、水による難燃効果は低いので、十分な難燃性を得るために多量の無機金属水酸化物を合成樹脂に添加する必要がある。しかしながら、無機金属水酸化物の多量添加により合成樹脂の機械的特性等が損なわれるという欠点を有している。

また、有機リン化合物は比較的良好な難燃効果を有するが、液体又は低融点固体であり揮発性が高いため、有

機リン化合物が配合された樹脂組成物の成形温度を低く設定しなければならず、また混練時のブロッキングや混練時及び成型時における有機リン化合物の表面への滲みだし（ジューシング）等が生ずるのが避けられない。更に、有機リン化合物を含む樹脂組成物は、燃焼中にドリッピング（溶融した樹脂の滴下）を起こし、それに起因して延焼が起るという欠点を有している。従って、有機リン化合物を樹脂に添加し、難燃性能を評価する上での基準となる難燃性試験 U L - 9 4 （プラスチックの燃焼試験規格、Testing for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices & Appliances）で「評価 V - 0 （燃焼が一定時間以上継続せず、綿を発火させる溶融滴下がない。）」を達成するためには、燃焼時の滴下防止剤として、例えば、ポリ四フッ化エチレン樹脂（P T F E）等のフッ素樹脂を添加する必要がある。しかしながら、フッ素樹脂はハロゲンを含有するため、燃焼時に有毒ガスを発生する恐れがある。

一方、ジクロルホスファゼンとフェノール等のモノヒドロキシ化合物とを反応させてなるフェノキシホスファゼンは難燃剤として公知であり、例えば、ポリアミド樹脂（特公昭 5 6 - 5 3 7 4 6 号公報）、ポリカーボネー

- ト樹脂（特開昭 5 1 - 3 7 1 4 9 号公報）、ポリカーボネート樹脂又はポリカーボネート樹脂と該樹脂以外の熱可塑性樹脂との混合物（特開平 7 - 2 9 2 2 3 3 号公報）、芳香族ポリカーボネートとゴム強化スチレン系樹脂との
- 5 混合物（特開平 9 - 5 3 0 0 9 号公報）等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂（特開平 8 - 2 2 5 7 1 4 号公報）等の熱硬化性樹脂に、上記フェノキシホスファゼンを配合することが提案されている。
- 10 しかしながら斯かるフェノキシホスファゼンの配合により、難燃性の指標の一つである限界酸素指数（LOI）値を上昇させることができるが、実質的な難燃性の向上は充分ではなく、しかも樹脂の耐熱性や機械的物性の低下は不可避である。
- 15 更に、ジクロルホスファゼンの塩素原子を、該ジクロルホスファゼンの 3 量体に換算した置換度で 3. 9 ~ 6 になるようにアルカリ金属フェノラート等のモノヒドロキシ化合物で置換し、次いで残存する塩素原子をアルカリ金属ジフェノラート（4, 4' - イソプロピリデンジ
- 20 フェノールのアルカリ金属塩等）で置換してなるホスファゼン化合物が、熱可塑性芳香族ポリエステル等の難燃剤として提案されている（特開昭 5 1 - 4 7 0 4 2 号公報）。

しかしながら、上記製造法で得られたホスファゼン化合物をポリエステル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂に配合した場合、熱可塑性樹脂の分子量ひいては樹脂組成物を成形して得られる成形品の機械的物性や耐熱性が低下し、しかも樹脂成形品に十分な難燃効果を付与することはできない。特にこの傾向は、樹脂成形品を製造してからの時間の経過と共に顕著になる。

#### 発 明 の 開 示

本発明の1つの目的は、難燃性を大幅に向上させ得る新規ホスファゼン化合物を提供することにある。

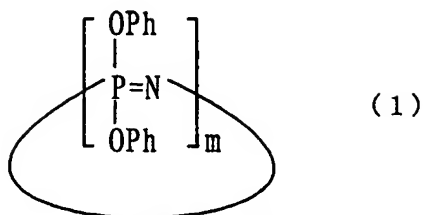
本発明の他の1つの目的は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に配合した場合にも、樹脂の分子量の低下、ひいては樹脂の機械的物性の低下や耐熱性の低下を引き起こさない難燃剤を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記ホスファゼン化合物の製造方法を提供することにある。

本発明のその他の特徴は以下の記載により明らかにする。

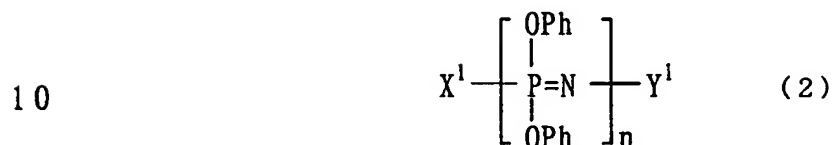
本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、合成樹脂の難燃剤として有用な新規な架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることに成功し、ここに本発明を完成するに至った。

本発明によれば、一般式 (1)



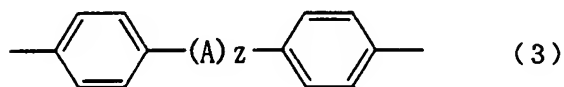
- 5 [式中  $m$  は 3 ~ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。]

で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び一般式 (2)



10 [式中  $X^1$  は基  $-N=P(OPh)_3$  又は基  $-N=P(O)OPh$  を示し、 $Y^1$  は基  $-P(OPh)_4$  又は基  $-P(O)(OPh)_2$  を示す。 $n$  は 3 ~ 10000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。]

- 15 で表される直鎖又は分枝鎖状フェノキシホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び一般式 (3)

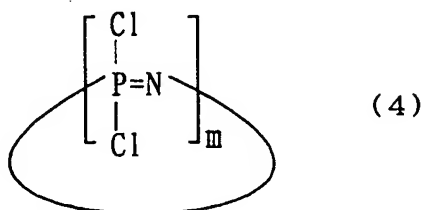


20 [式中 A は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$  又は  $-\text{O}-$  を示す。 $z$  は 0 又は 1 を示す。]



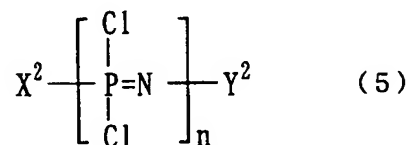
で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び／又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(c) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の分子内にフリーの水酸基を有していないことを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物が提供される。

本発明によれば、一般式(4)



〔式中mは前記に同じ。〕

で表される環状ジクロルホスファゼン化合物及び一般式(5)



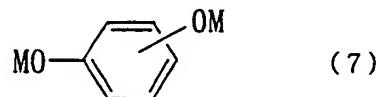
〔式中 $\text{X}^2$ は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2$ 又は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ を示し、 $\text{Y}^2$ は基 $-\text{P}(\text{Cl})_3$ 又は基 $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ を示す。nは前記に同じ。〕

で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式(6)



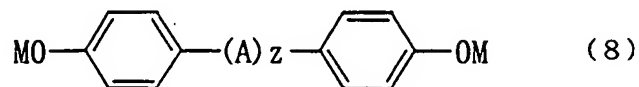
[式中Mはアルカリ金属を示す。]

で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式(7)



10 [式中Mは前記に同じ。]

で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)



[式中A、z及びMは前記に同じ。]

15 で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させることを特徴とする上記架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造法が提供される。

20 本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、架橋のない従来のフェノキシホスファゼンよりも高い難燃効果を有し、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に優れた難燃

性を付与できる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、ハロゲンを含まないので、樹脂成形時に金型の腐食や樹脂の劣化、着色等を引き起こすことがなく、燃焼時にハロゲン化水素等の有毒ガスを発生することもない。

また本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、揮発性が低く、樹脂の成形温度を低く設定する必要はなく、混練時のブロッキング、混練時及び成型時における難燃剤の表面への滲みだし（ジューシング）、燃焼時のドリッピング等も起らない。

本発明者の研究によれば、上記特開昭51-47042号公報に記載の製造法により得られるホスファゼン化合物の分子中には、製造原料として使用されるアルカリ金属ジフェノラートに基づくフリーの水酸基が残存していること、及び斯かるフリーの水酸基を有するホスファゼン化合物をポリエステル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂に配合すると、フリーの水酸基が樹脂の分子量の低下、ひいては該樹脂成形体の機械的物性及び耐熱性の低下を引き起こすことが見い出された。

20 本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分子内にフリーの水酸基を有していないので、合成樹脂の分子量の低下、ひいては合成樹脂の成形加工性、合成樹脂

成形体の耐衝撃性等の機械的特性や耐熱性等の特性を低下させることはない。

本発明において、「分子中にフリーの水酸基を有しない」ということは、分析化学便覧（改訂第3版、日本分析化学会編、丸善（株）、1981年）第353頁に記載の無水酢酸とピリジンによるアセチル化法に従って定量した場合に、フリーの水酸基量が検出限界以下であることを意味する。ここで検出限界とは、試料（本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物）1g当りの水酸基当量としての検出限界であり、より具体的には  $1 \times 10^{-6}$  水酸基当量/g 以下である。

尚、上記のアセチル化方法で本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物を分析すると、残留する原料フェノールの水酸基の量も加算されるが、原料フェノールは高速液体クロマトグラフィーによって定量できるので、架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフリーの水酸基のみを定量することができる。

本発明によれば、上記架橋フェノキシホスファゼン化合物を有効成分とする難燃剤が提供される。

20 本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100重量部に対し、上記難燃剤を0.1～100重量部配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂  
100重量部に対し、上記難燃剤0.1～100重量部  
及び無機質充填剤0.01～50重量部を配合した難燃  
性樹脂組成物が提供される。

- 5 本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂  
100重量部に対し、上記難燃剤0.1～50重量部及  
びハロゲン含有しない有機リン化合物0.1～50重  
量部を配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

- 本発明によれば、熱可塑性樹脂100重量部に対し、  
10 上記難燃剤0.1～100重量部及びフッ素樹脂  
0.01～2.5重量部を配合した難燃性樹脂組成物が  
提供される。

本発明によれば、上記各難燃性樹脂組成物を成形して  
得ることができる難燃性樹脂成形体が提供される。

#### 15 架橋フェノキシホスファゼン化合物

- 本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記  
一般式(4)で表される環状ジクロルホスファゼン化合  
物及び一般式(5)で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロ  
ルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくと  
20 も1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式(6)  
で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式(7)  
で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)

で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ（第一工程）、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させる（第二工程）

5 ことにより製造される。

本発明者の研究によれば、一般式（7）及び一般式（8）で表されるアルカリ金属ジフェノラートのジクロルホスファゼン化合物に対する反応性が、一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノラートのそれに比べ極端  
10 に低いことが判明した。より具体的には、ジクロルホスファゼン化合物と一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノラートとを混合加熱すると、塩素原子がフェノキシ基に置換したフェノキシホスファゼンが生成するが、ジクロルホスファゼン化合物と一般式（7）及び／又は  
15 一般式（8）で表されるアルカリ金属ジフェノラートとを混合加熱しても置換反応は起り難い。

従って、上記特開昭51-47042号公報に記載されている方法、即ちジクロルホスファゼン化合物にアルカリ金属フェノラートを反応させ、次いでアルカリ金属  
20 ジフェノラートを反応させる方法では、アルカリ金属フェノラートとの反応後に残存する塩素原子をアルカリ金属ジフェノラートで完全に置換することは非常に困難で

ある。仮にアルカリ金属ジフェノラートの一方のOM基がジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子と反応したとしても、残った片端のOM基が他の塩素原子と反応し難くなり、このOM基がOH基に変換され、結果として

5 水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物が生成する。

これに対し本発明によれば、ジクロルホスファゼン化合物にアルカリ金属フェノラートとアルカリ金属ジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物

10 に更にアルカリ金属フェノラートを反応させるという特定の構成を採用することにより、フリーの水酸基を分子内に残存させることなく、アルカリ金属ジフェノラートの両OM基のMが脱離して、二つの酸素原子がジクロルホスファゼン化合物中のリン原子に結合し、架橋された

15 (即ち分子量が増加した) フェノキシホスファゼン化合物が製造される。

本発明の製造法において、原料の一つとして使用される、一般式(4)及び一般式(5)で表されるジクロルホスファゼン化合物は、例えば、特開昭57-

20 87427号公報、特公昭58-19604号公報、特公昭61-1363号公報、特公昭62-20124号公報等に記載の公知の方法に従って製造できる。その一

例を示せば、まずクロルベンゼン中で、塩化アンモニウムと五塩化リン（又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素）とを、120～130℃程度で反応させて、脱塩化水素化することで製造できる。この方法では、一般式  
5 （4）及び一般式（5）で表されるジクロルホスファゼン化合物は、混合物で得られる。

本発明ではこの混合物を原料化合物として使用してもよいし、一般式（4）で表される環状ジクロルホスファゼン化合物と一般式（5）で表される直鎖又は分枝鎖状  
10 ジクロルホスファゼン化合物とを分離して、これらを各々単独で原料化合物として使用してもよい。

一般式（5）で表されるジクロルホスファゼン化合物の中では、 $n$ が3～1000の整数を示す一般式（5）のジクロルホスファゼン化合物が好適である。

15 一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノレートとしては、従来公知のものを広く使用でき、例えばナトリウムフェノレート、カリウムフェノレート、リチウムフェノレート等を挙げることができる。これらアルカリ金属フェノレートは1種を単独で使用でき又は2種以上を  
20 併用できる。

一般式（7）で表されるアルカリ金属ジフェノレートにおいて、2つの基-OM（Mは上記に同じ）は、オル



ト、メタ又はパラのいずれの位置関係にあってもよい。

該アルカリ金属ジフェノラートの具体例としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール等のアルカリ金属塩を挙げることができる。これらの中でも、  
5 ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノレートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノレートとしては、例えば、4, 4'-イソプロピリデンジフェ  
10 ノール(ビスフェノール-A)、4, 4'-スルホニルジフェノール(ビスフェノール-S)、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール、4, 4'-ジフェノール等のアルカリ金属塩等を挙げることができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム  
15 塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノレートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

本発明では、一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノレート及び一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノレートをそれぞれ単独で使用してもよいし、  
20 これらを混合して使用してもよい。

本発明の製造法の第一工程においては、ジクロロホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラー

ト及びアルカリ金属ジフェノレートとの反応により全て消費されないように、即ちジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノレート及びアルカリ金属ジフェノレートとの反応によっても尚残存しているように、アルカリ金属フェノレート及びアルカリ金属ジフェノレートの使用量を調節することが望ましい。これにより、アルカリ金属ジフェノレートの両-O-M基（Mは前記に同じ）がジクロルホスファゼン化合物のリン原子に結合する。第一工程では、アルカリ金属フェノレート及びアルカリ金属ジフェノレートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、両フェノレートの合計量で通常0.05～0.9当量程度、好ましくは0.1～0.8当量程度とすればよい。

本発明の製造法の第二工程においては、上記第一工程で生成する化合物中の塩素原子及びフリーの水酸基が全てアルカリ金属フェノレートとの反応によって全て消費されるように、アルカリ金属フェノレートの使用量を調節することが望ましい。本発明では、アルカリ金属フェノレートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、通常1～1.5当量程度、好ましくは1～1.2当量程度とすればよい。

本発明では、アルカリ金属フェノレート（第一工程及

び第二工程で用いる合計量) とアルカリ金属ジフェノラートとの使用割合 (アルカリ金属ジフェノラート / アルカリ金属フェノラート、モル比) は、通常  $1 / 2000 \sim 1 / 4$  程度、好ましくは  $1 / 20 \sim 1 / 6$  とすればよい。

第一工程及び第二工程の反応は、各々通常室温  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  程度、好ましくは  $80 \sim 140^{\circ}\text{C}$  程度の温度下に行われ、通常  $1 \sim 12$  時間程度、好ましくは  $3 \sim 7$  時間程度で終了する。第一工程及び第二工程の反応は、い

10 ずれも、通常ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等の有機溶媒中にて行われる。

上記反応により製造される本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、洗浄、濾過、乾燥等の通常

15 の単離方法に従い、反応混合物から容易に単離、精製できる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分解温度が  $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$  の範囲内にある。

20 また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有割合は、一般式 (1) の環状フェノキシホスファゼン化合物及び / 又は一般式 (2) の直鎖

状又は分枝鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、好ましくは70～90%である。

尚、一般式(2)における末端基 $X^1$ 及び $Y^1$ は反応条件等により変化し、通常の実験条件で、例えば非水の系で温和な反応を行った場合には、 $X^1$ が $-N=P(OPh)_3$ 、 $Y^1$ が $-P(OPh)_4$ の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系内に存在するような反応条件で又は転移反応が生じるような過酷な反応条件で反応を行った場合には、 $X^1$ が $-N=P(OPh)_3$ 、 $Y^1$ が $-P(OPh)_4$ の構造の他に、 $X^1$ が $-N=P(O)OPh$ 、 $Y^1$ が $-P(O)(OPh)_2$ の構造のものが混在する状態となる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、合成樹脂の難燃剤として有用である。

#### 難燃性樹脂組成物

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に、上記架橋フェノキシホスファゼン化合物が配合されたものである。

#### (a) 熱可塑性樹脂

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリエチレン、ポリプロ

ピレン、ポリイソブレン、ポリエステル（ポリエチレン  
テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポ  
リブタジエン、スチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、  
アクリロニトリルースチレン樹脂（A S 樹脂）、アクリ  
5 ロニトリループタジエンスチレン樹脂（A B S 樹脂）、  
メチルメタクリレートープタジエンスチレン樹脂  
（M B S 樹脂）、メチルメタクリレートーアクリロニト  
リループタジエンスチレン樹脂（M A B S 樹脂）、ア  
クリロニトリルーアクリルゴムースチレン樹脂（A A S  
10 樹脂）、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリカーボ  
ネート、変性ポリフェニレンエーテル（P P E）、ポリ  
アミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリ  
エーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレー  
ト、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリ  
15 チオエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベ  
ンズイミダゾール、ポリカルボジイミド、ポリアミドイ  
ミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、複合プラス  
チック等が挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリエステル、  
20 A B S 樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエ  
ーテル、ポリアミド等を好ましく使用できる。

本発明において、熱可塑性樹脂は、1種単独で又は2

種以上混合して使用される。

(b) 熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿  
5 素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

これらの熱硬化性樹脂の中でも、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を特に好ま  
10 しく使用できる。

エポキシ樹脂としては特に制限はなく、従来から知られているものを広く使用することができる。その一例として、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-AD型エポ  
15 キシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂  
20 等を挙げることができる。

本発明において、熱硬化性樹脂は、1種を単独で又は2種以上を混合して使用される。

これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する難燃剤（本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物）の配合割合としては、特に限定されるものではないが、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部当たり

5 0.1 ～ 100 重量部、好ましくは 1 ～ 50 重量部、より好ましくは 5 ～ 30 重量部とするのがよい。

(c) 無機質充填剤

本発明の難燃性樹脂組成物には、ドリッピング防止性をより一層向上させるために、無機質充填剤を配合することが  
10 できる。

従来、これらの無機質充填剤は主に樹脂の機械的物性を向上させるための補強材として使用されてきた。しかし、本発明者は、樹脂中に上記難燃剤と無機質充填剤とを共存させることにより、これらが相乗的に作用し、機械的物性の向上だけでなく、上記難燃剤の難燃効果、特  
15 くにドリッピング防止効果が著しく高められることを見出した。

上記難燃剤と無機質充填剤が樹脂中で共存する場合、樹脂表面層が緻密且つ強固になり、燃焼時における樹脂表面での生成ガスの拡散を抑制し、更に上記難燃剤の炭化層（チャー）の形成を促進することにより、優れた難燃効果が発現するものと考えられる。  
20

無機質充填剤としては公知の樹脂充填剤が使用でき、例えば、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、硝子ビーズ、硝子バルーン、硝子フレーク、ガラス繊維、繊維状チタン酸アルカリ金属塩（チタン酸カリウム繊維等）、繊維状ホウ酸遷移金属塩（ホウ酸アルミニウム繊維等）、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩（ホウ酸マグネシウム繊維等）、酸化亜鉛ウイスキー、酸化チタンウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、石膏ウイスキー、珪酸アルミニウム（鉱物名ムライト）ウイスキー、珪酸カルシウム（鉱物名ワラストナイト）ウイスキー、炭化珪素ウイスキー、炭化チタンウイスキー、窒化珪素ウイスキー、窒化チタンウイスキー、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナーシリカ繊維、ジルコニア繊維、石英繊維等を挙げることができる。

これら無機質充填剤の中でも、繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化亜鉛ウイスキー、酸化チタンウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、珪酸アルミニウムウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー、炭化珪素ウイスキー、炭化チタンウイスキー、窒化珪素ウイスキー、



窒化チタンウイスキー等の繊維状物やマイカ等の形状異  
方性を有するものが好ましく、繊維状チタン酸アルカリ  
金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカ  
リ土類金属塩、酸化チタンウイスキー、珪酸カルシウム  
5 ウイスキー等が特に好ましい。

これらの無機質充填剤は、1種を単独で使用でき又は  
2種以上を併用できる。

これらの無機充填剤の中でも、ウイスキー類やマイカ  
等の形状異方性を有するものを好ましく使用できる。

10 尚、無機充填剤の一つであるチタン酸カリウム繊維と  
しては、通常平均繊維径が0.05～2.0 $\mu$ m程度、  
平均繊維長が1～500 $\mu$ m程度で、好ましくはアスペ  
クト比（繊維長／繊維径）が10以上の六チタン酸カリ  
ウム繊維等を挙げることができる。これらの中でも、  
15 pH6.0～8.5の六チタン酸カリウム繊維が特に好  
ましい。ここで、チタン酸カリウム繊維のpHとは、チ  
タン酸カリウム繊維の1.0重量%懸濁水（脱イオン水  
を使用）を10分間攪拌後、20℃で測定したpH値を  
いう。チタン酸カリウム繊維のpHが8.5を大幅に越  
20 えると、樹脂の物性の低下及び耐熱変色性の低下が起る  
場合があり、好ましくない。一方pHが6.0を極端に  
下回ると、得られる樹脂組成物の強度の向上効果が低下

するのみならず、残留する酸により、加工機械、金型を腐蝕する原因にもなるので、好ましくない。

- 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する無機質充填剤の配合割合としては、特に限定されるものではないが、
- 5 機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部当たり 0.01 ~ 50 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部とするのがよい。

(d) ハロゲンを含有しない有機リン化合物

- 10 本発明の難燃性樹脂組成物には、その難燃性をより一層向上させるために、ハロゲンを含有しない有機リン化合物（以下「ハロゲンフリー有機リン化合物」という）を配合することができる。

- 従来、ハロゲンフリー有機リン化合物が樹脂等のマトリックスの難燃性を向上させることは公知である。しかしながら、本発明者は、本発明において使用する特定のホスファゼン化合物とハロゲンフリー有機リン化合物とを併用した場合には、相乗効果が発現され、難燃効果が著しく高められることを見い出した。このような顕著な
- 15
- 20 効果が達成される理由は未だ充分明らかではないが、両者の併用により、燃焼時、樹脂組成物表面に炭化層が形成されると共に、膨張層が形成され、両層が分解生成物

の拡散や伝熱を抑制しているためと考えられる。

ハロゲンフリー有機リン化合物としては、従来公知のものを広く使用できる。例えば特公平 6-19003 号公報、特開平 2-115262 号公報、特開平 5-

5 1079 号公報、特開平 6-322277 号公報、米国特許第 5122556 号明細書等に記載のものを挙げる  
ことができる。

より具体的には、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ  
10 オクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニル  
ホスフェート、トリルジキシリルホスフェート、トリス  
（ノニルフェニル）ホスフェート、（2-エチルヘキシ  
15 ル）ジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、レゾルシノールジフェニルホスフェート、ハイドロキノンジ  
フェニルホスフェート等の水酸基含有リン酸エステル、  
レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェ  
20 ノール-A ビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェ  
ノール-S ビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシ  
ノールビス（ジキシリルホスフェート）、ハイドロキノ

ンビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールー  
Aビス（ジトリルホスフェート）、ビスフェノールーA  
ビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールーS  
ビス（ジキシリルホスフェート）等の縮合リン酸エステ  
5 ル化合物、トリラウリルホスフィン、トリフェニルホス  
フィン、トリトリルホスフィン、トリフェニルホスフィ  
ンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフ  
イン又はホスフィンオキシド化合物等を挙げることがで  
きる。

10 これらハロゲンフリー有機リン化合物の中でも、トリ  
フェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ト  
リキシリルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェ  
ニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニル  
ホスフェート）、ビスフェノールーAビス（ジフェニル  
15 ホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホス  
フェート）、ハイドロキノンビス（ジキシリルホスフェ  
ート）、ビスフェノールーAビス（ジトリルホスフェ  
ート）等の縮合リン酸エステル化合物、トリフェニルホス  
フィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホ  
20 スフィンオキシド化合物等が好ましく、特にトリフェニ  
ルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホス  
フェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェ

ート)、トリフェニルホスフィンオキシド等が好ましい。

ハロゲンフリー有機リン化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対するハロゲンフリー有機リン化合物の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部当たり0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部とするのがよい。尚、この際の難燃剤の配合割合は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは5～30重量部とするのがよい。

#### (e) フッ素樹脂

更に、熱可塑性樹脂をマトリックスとする本発明の難燃性樹脂組成物には、フッ素樹脂を、本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。その配合量としては、特に制限されるものではないが、熱可塑性樹脂100重量部当たり通常0.01～2.5重量部、好ましくは0.1～1.2重量部とするのがよい。

フッ素樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリ四フッ化エチレン樹脂(PTFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)、

四フッ化エチレンーパーフロアルキルビニルエーテル  
共重合樹脂（P F A）、四フッ化エチレンーエチレン共  
重合樹脂（E T F E）、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂  
（C T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）等を  
5 挙げることができ、特に好ましいのはP T F Eである。  
フッ素樹脂の添加により、ドリップ防止効果がより一層  
発現される。

(f) その他の添加剤

本発明の難燃性樹脂組成物は、塩素、臭素等のハロゲ  
10 ンを含有する化合物を難燃化成分として使用せずに、優  
れた難燃効果を発現する樹脂組成物であるが、通常用い  
られる公知の難燃化のための添加剤を、その優れた効果  
を損なわない範囲で適宜組合せて添加することもできる。

難燃化のための添加剤は、通常、難燃化効果を発現す  
15 るものであれば特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化スズ、  
酸化鉄、酸化モリブデン、酸化銅、二酸化マンガン等の  
金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、  
水酸化ジルコニウム、シュウ酸処理した水酸化アルミニ  
ウム、ニッケル化合物で処理した水酸化マグネシウム等  
20 の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭  
酸バリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアルカ  
リ金属塩又はアルカリ土類金属塩、塩素化パラフィン、

パークロロシクロペンタデカン、テトラブロモビスフェ  
ノール-A、エポキシ樹脂、ビス（トリブロモフェノキ  
シ）エタン、ビス（テトラブロムフタルイミノ）エタン  
等の有機塩素化合物又は有機臭素化合物、三酸化アンチ  
5 モン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモ  
ン酸ナトリウム等のアンチモン化合物、赤燐、ハロゲン  
含有リン酸エステル化合物、ハロゲン含有縮合リン酸エ  
ステル化合物又はホスホン酸エステル化合物、メラミン、  
メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、メラム、  
10 メレム、メロン、サクシノグアナミン、スルファミン酸  
グアニジン、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、  
ポリリン酸アンモニウム、アルキルアミンリン酸塩等の  
窒素含有化合物、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、硼酸ア  
ンモニウム等の硼素化合物、シリコーンポリマー、シリ  
15 カ等の珪素化合物、熱膨張性のグラファイト等を挙げる  
ことができる。

これらの難燃化のための添加剤は、1種を単独で使用  
でき、又は2種以上を併用できる。

更に、本発明難燃性樹脂組成物には、その優れた特性  
20 を損なわない範囲で、従来から公知の各種樹脂添加剤を  
適宜組合せて配合することができる。樹脂添加剤として  
は、例えば、上記以外の難燃剤、ドリップ防止剤（滴下

防止剤)、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、遮光剤、金属不活性剤、消光剤、耐熱安定剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、相溶化剤等を挙げることができる。

- 5      上記紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり  
(ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系)、又はシス  
ートランス異性化することにより(シアノアクリレート  
系)、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分  
10    である。その具体例としては、例えば2, 4-ジヒドロ  
キシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベ  
ンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾ  
フェノン、5, 5'-メチレン-ビス(2-ヒドロキシ  
-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベ  
15    ンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチ  
ルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロ  
キシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾー  
ル、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブ  
チルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド  
20    ロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-  
クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-  
3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロ



ロベンゾトリアゾール、 2 - ( 2' - ヒドロキシ - 3' ,  
 5' - ジクミルフェニル ) ベンゾトリアゾール、 2 , 2'  
 ' - メチレンビス ( 4 - t - オクチル - 6 - ベンゾトリ  
 アゾリル ) フェノール等の 2 - ( 2' - ヒドロキシフェ  
 5 ニル ) ベンゾトリアゾール類、 フェニルサリシレート、  
 レゾルシノールモノベンゾエート、 2 , 4 - ジ - t - ブ  
 チルフェニル - 3' , 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒ  
 ドロキシベンゾエート、 ヘキサデシル - 3 , 5 - ジ - t  
 - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエー  
 10 ト類、 2 - エチル - 2' - エトキシオキサニリド、 2 -  
 エトキシ - 4' - ドデシルオキサニリド等の置換オキサ  
 ニリド類、 及びエチル -  $\alpha$  - シアノ -  $\beta$  ,  $\beta$  - ジフェニ  
 ルアクリレート、 メチル - 2 - シアノ - 3 - メチル - 3  
 - ( p - メトキシフェニル ) アクリレート等のシアノア  
 15 クリレート類等が挙げられる。

光安定剤は、光エネルギーにより生成したハイドロパ  
 ーオキサイドを分解し、安定な N - O ・ ラジカルや  
 N - O R、 N - O H を生じ、安定化させるための成分で  
 あり、例えばヒンダードアミン系光安定剤を挙げるこ  
 20 ができる。その具体例としては、例えば 2 , 2 , 6 , 6  
 - テトラメチル - 4 - ピペリジルステアレート、 1 , 2 ,  
 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルステアレー

ト、 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルペンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルセバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキ  
5 ス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-  
10 -ピペリジル)・ジトリデシル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,  
15 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブromoエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2,  
20 4-ジクロロ-6-*t*-オクチルアミノ-*s*-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジク

ロロ-6-モルホリノー-s-トリアジン重縮合物等が挙げられる。

酸化防止剤は、熱成形時又は光暴露により、生成した  
5    ハイドロパーオキシラジカル等の過酸化物ラジカルを安定化したり、生成したハイドロパーオキサイド等の過酸化物を分解するための成分である。酸化防止剤としては、  
ヒンダードフェノール系酸化防止剤、過酸化物分解剤等が挙げられる。前者はラジカル連鎖禁止剤として作用し、  
後者は系中に生成した過酸化物を更に安定なアルコール  
10  類に分解して自動酸化を防止するために作用する。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば  
2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-  
ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ  
15  ート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-  
メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-  
20  4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*

ーブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール、テ  
トラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-  
4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,  
9-ビス[2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキ  
5 シ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1,  
1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキ  
サスピロ[5.5]ウンデカン等を例示できる。

過酸化物分解剤としては、例えばトリス(ノニルフェ  
ニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ  
10 ス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等  
の有機リン系過酸化物分解剤、ジラウリル-3,3'-  
チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオ  
ジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプ  
ロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラ  
15 ウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3,3'-  
チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダ  
ゾール等の有機イオウ系過酸化物分解剤を例示できる。

遮光剤は、光が高分子バルクに達するのを防止するた  
めの成分である。その具体例としては、例えばルチル型  
20 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化クロ  
ム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )等が挙げられ  
る。

金属不活性剤は、キレート化合物により樹脂中の重金属イオンを不活性化するための成分である。その具体例としては、例えばベンゾトリアゾール及びその誘導体（具体的には 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等）等  
5 が挙げられる。

消光剤は、高分子中の光励起したハイドロパーオキシサイドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるための成分であり、具体的には有機ニッケル等を例示できる。

10 また、防曇性、防黴性、抗菌性、或いはその他の機能性を付与する目的で、従来公知の各種添加剤を更に配合してもよい。

#### 本発明難燃性樹脂組成物の製造

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に上記難燃剤及び必要に応じて無機質充填剤、  
15 ハロゲンフリー有機リン化合物、フッ素樹脂、難燃化のための各種添加剤、その他の添加剤の所定量又は適量を秤量して添加し、公知の方法で混合、混練することにより得ることができる。例えば、粉末、ビーズ、フレーク  
20 又はペレット状の各成分の混合物を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機等を用いて混練することにより本

発明の樹脂組成物を得ることができる。また、液体を配合する必要がある場合には、公知の液体注入装置を用い、上記の押出機又は混練機等で混練することができる。

#### 本発明難燃性樹脂成形体

- 5       本発明の難燃性樹脂組成物を成形することにより、難燃性樹脂成形体を得ることができる。例えば、プレス成形、射出成形、押出成形等の従来公知の成形手段より、樹脂板、シート、フィルム、異形品等の種々の形状の成形品を製造できることは勿論であり、また共押出混練機  
10   等を用いて、二層乃至三層構造の樹脂板を製造することも可能である。

- このようにして得られる本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、電気・電子・通信、農林水産、鉱業、建設、食品、繊維、衣類、医療、石炭、石油、ゴ  
15   ム、皮革、自動車、精密機器、木材、家具、印刷、楽器等の幅広い産業分野に使用できる。

- より具体的には、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、プリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA（小型情報端末機）、電話機、ファク  
20   シミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照

明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電機器、TV、  
VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、  
ミニディスク、CDプレイヤー、スピーカー、液晶ディ  
スプレイ等のAV機器、コネクター、リレー、コンデン  
5 サー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体  
封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分  
電盤、時計等の電気・電子部品及び通信機器等の用途に  
使用される。

また、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形  
10 体は、座席（詰物、表地等）、ベルト、天井張り、コン  
パーチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパ  
ッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、  
ホイルカバー、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、  
吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コ  
15 ーティング材、上張り材、床材、隔壁、デッキパネル、  
カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーペット、  
壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱  
板、窓材等の自動車、車両、船舶、航空機及び建築用材  
料や、衣類、カーテン、シーツ、合板、合繊維板、絨毯、  
20 玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、靴、  
ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器  
等の生活・スポーツ用品の各種用途に使用される。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に合成例、実施例、比較例及び参考例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。以下において、「部」及び「%」とあるのは、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。また、「-Ph」及び「-Ph-」とあるのは、それぞれ「フェニル基」及び「フェニレン基」を意味する。更に、実施例等中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

1. 熱変形温度：ASTM D-648に準じ、荷重  
10 18.6 kgf/cm<sup>2</sup>で測定し、耐熱性の指標とした。
2. 難燃性：UL-94の試験法（Test for  
Flammability of Plastic Materials for Parts in  
Devices and Appliances UL94, Fourth Edition）に基づき、厚さ1/16インチ、長さ5インチ、幅0.5  
15 インチの試験片を用い、難燃性の評価試験を実施した。  
UL94の定義は次の通りである。

アフターフレイム：接炎後（火種を取り除いた後）、材料のフレイミング（炎をあげて燃えること）が持続すること。

- 20 アフターフレイム時間：接炎後、試験条件下で、材料が炎をあげて燃え続ける時間の長さ。

アフターグロウ：フレイミングが終わった後、又は



もしフレイミングが起こらなければ接炎後、材料のグローイング（炎をあげて燃えないが、赤熱した火種として残ること）が持続すること。

5       アフターグロー時間：接炎後及び／又はフレイミングが終わった後、試験条件下で、材料が赤熱した火種として残り続ける時間の長さ。

$t_1$ ：1回目のフレイミング操作後のアフターフレイム時間

10        $t_2$ ：2回目のフレイミング操作後のアフターフレイム時間

$t_3$ ：2回目のフレイミング操作後のアフターグロー時間

      材料は、次のようにして分類される。

9 4 V - 0 :

15       ・各試験片のアフターフレイム時間  $t_1$  又は  $t_2$  が 10 秒以下

      ・5つの試験片のアフターフレイム時間の合計（ $t_1 + t_2$ ）が 50 秒以下

20       ・2回目のフレイミング操作後の、各試験片のアフターフレイム時間とアフターグロー時間との合計

      （ $t_2 + t_3$ ）が 30 秒以下

      ・いずれの試験片のアフターフレイム又はアフターグ

ローも、固定用クランプにまで及ばない。

- ・フレイミング粒又は滴下物によって、木綿の標識が発火しない。

9 4 V - 1 :

- 5   ・各試験片のアフターフレーム時間  $t_1$  又は  $t_2$  が 30 秒以下
- ・5つの試験片のアフターフレーム時間の合計 ( $t_1 + t_2$ ) が 250 秒以下
- ・2回目のフレイミング操作後の、各試験片のアフターフレーム時間とアフターグロー時間との合計
- 10       ( $t_2 + t_3$ ) が 60 秒以下
- ・いずれの試験片のアフターフレーム又はアフターグローも、固定用クランプにまで及ばない。
- ・フレイミング粒又は滴下物によって、木綿の標識が発火しない。
- 15

9 4 V - 2 :

- ・各試験片のアフターフレーム時間  $t_1$  又は  $t_2$  が 30 秒以下
- ・5つの試験片のアフターフレーム時間の合計 ( $t_1 + t_2$ ) が 250 秒以下
- 20       ・2回目のフレイミング操作後の、各試験片のアフターフレーム時間とアフターグロー時間との合計

( $t_2 + t_3$ ) が 60 秒以下

- ・ いずれの試験片のアフターフレイム又はアフターグローも、固定用クランプにまで及ばない。
- ・ フレイミング粒又は滴下物によって、木綿の標識が発火する。

3. 成型時の揮発ガス及び変色：目視によって確認した。

熱可塑性樹脂、ハロゲンフリー有機リン化合物及びフッ素樹脂は以下のものを用いた。

PC：芳香族ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピ  
ロン S-2000N、三菱エンジニアリングプ  
ラスチックス（株）製）

ABS：ABS 樹脂（商品名：サンタック UT-61、  
三井化学（株）製）

PBT：ポリブチレンテレフタレート樹脂（商品名：P  
BT-1200S、東レ（株）製）

PPE/HIPS：変性 PPE（商品名：ザイロン X-  
9108、旭化成（株）製）

TPP：トリフェニルホスフェート（和光純薬（株）製）

TXP：トリキシリルホスフェート（和光純薬（株）製）

PTFE：ポリテトラフルオロエチレン（商品名：G-  
307、旭硝子（株）製）。

合成例 1（p-フェニレン基による架橋構造を有するフ

エノキシホスファゼン化合物の合成)

フェノール 103.5 g (1.1 モル)、水酸化ナトリウム 44.0 g (1.1 モル)、水 50 g 及びトルエン 500 ml の混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

前記反応と並行し、2 リットル四ツ口フラスコにヒドロキノン 16.5 g (0.15 モル)、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、水酸化リチウム 31.1 g (1.3 モル)、水 52 g 及びトルエン 600 ml を入れ、次いでこの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ヒドロキノンとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル

(115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下 30℃ 以下で滴下した後、110℃ で 3 時間攪拌反応した。次に、反応液に、先に調製したナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110℃ で 4 時間反応を継続した。

反応終了後、反応混合物を 3% 水酸化ナトリウム水溶

液 1.0 リットルで 3 回洗浄し、次に、水 1.0 リットルで 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を 80℃、3 mmHg 以下で 11 時間加熱真空乾燥し、架橋フェノキシホスファゼンの微黄色粉末

5 2.11 g を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素 0.04%、重量平均分子量 (Mw) 1100 (ポリスチレン換算、GPC 分析)、リン含有率及び CHN 元素分析値による組成は、ほぼ

10  $[N=P(-O-p-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}]$

であることが判明した。

この架橋フェノキシホスファゼンは、TG/DTA 分析 (熱重量分析) では明確な融点は示さず、分解開始温度は 306℃、5% 重量減少温度は 311℃であった。

15 また、アセチル化法によって残存水酸基の定量を行った結果、検出限界 (サンプル 1 g 当たりの水酸基当量として:  $1 \times 10^{-6}$  当量/g) 以下であった。尚、検出限界は以下の合成例においても同数値である。

合成例 2 (2, 2-ビス (p-オキシフェニル) イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)

20

フェノール 65.9 g (0.7 モル) 及びトルエン

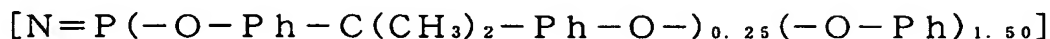
5 0 0 m l を 1 リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 2 5 °C に保ちつつ、この混合物に金属ナトリウム 1 4 . 9 g ( 0 . 6 5 グラム原子) を細かく裁断して投入した。投入終了後 7 7 ~ 1 1 3 °C で金属ナトリウムが完全に消失するまで 8 時間攪拌を続け、ナトリウムフェノレート溶液を調製した。

前記反応と並行し、ビスフェノール-A 5 7 . 1 g ( 0 . 2 5 モル)、フェノール 1 0 3 . 5 g ( 1 . 1 モル) 及びテトラヒドロフラン (T H F) 8 0 0 m l を 3  
10 リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 2 5 °C 以下に保ちつつ、この混合物に金属リチウム 1 1 . 1 g ( 1 . 6 グラム原子) を細かく裁断して投入した。投入終了後、6 1 ~ 6 8 °C で金属リチウムが完全に消失するまで、8 時間攪拌を続けた。このスラリー溶液にジクロルホスファゼンオリゴマー (濃度 : 3 7 %、  
15 クロルベンゼン溶液 3 1 3 g、組成 : 3 量体 7 5 %、4 量体 1 7 %、5 及び 6 量体 6 %、7 量体 1 %、8 量体以上 1 % の混合体) 1 . 0 ユニットモル ( 1 1 5 . 9 g ) を攪拌下、内部の液温を 2 0 °C 以下に保ちつつ、1 時間  
20 かけて滴下した後、8 0 °C で 2 時間反応した。次いで反応液を攪拌下、内部の液温を 2 0 °C に保ちつつ、この反応液に別途調製したナトリウムフェノレート溶液を 1 時

間かけて添加した後、80℃で5時間反応をした。

反応終了後、反応混合物を濃縮しTHFを除き、濃縮物に新たにトルエン1リットルを添加した。このトルエン溶液を2%NaOH 1リットルで3回洗浄、次に、  
5 水1.0リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を80℃、3mmHg以下で11時間加熱真空乾燥し、架橋フェノキシホスファゼンの白色粉末229gを得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水  
10 分解塩素0.07%、重量平均分子量(Mw)1130(ポリスチレン換算、GPC分析)、リン含有率及びCHN元素分析値よる組成は



であった。

15 この架橋フェノキシホスファゼンは、TG/DTA分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は308℃、5%重量減少温度は313℃であった。また残存水酸基量は検出限界以下であった(アセチル化法)。

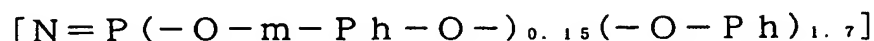
合成例3(メタフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)  
20

ハイドロキノンに代えてレゾルシノールを用い、合成例1と同様に反応と処理を行い、架橋フェノキシホスフ

アゼンの白色粉末 209 g を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素 0.08%、重量平均分子量 (Mw) 1080 (ポリスチレン換算、GPC 分析)、リン含有率及び

5 CHN 元素分析値よる組成は、



であった。

この架橋フェノキシホスファゼンは、TG/DTA 分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は 304℃、

10 5%重量減少温度は 311℃であった。また、残存水酸基量は検出限界以下であった (アセチル化法)。

合成例 4 (4, 4'-スルホニルジフェニレン基 (ビスフェノール-S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

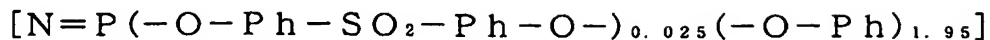
15 フェノール 103.5 g (1.1 モル) 及び THF 500 ml を 1 リットル 四ツ口 フラスコ に入れ、攪拌下、内部の液温を 25℃ に保ちつつ、金属ナトリウム 25.3 g (1.1 グラム原子) を細かく裁断して投入した。投入終了後 65~72℃ で金属ナトリウムが完全  
20 に消失するまで 5 時間攪拌を続けた。

前記反応と並行し、1 リットル 四ツ口 フラスコで、フェノール 94.1 g (1.0 モル) とビスフェノール-



- S 6. 26 g (0.025 モル) を THF 500  
m l に溶解し、この溶液に 25℃以下で金属ナトリウム  
の碎片 24.1 g (1.05 グラム原子) を投入した。  
投入終了後 1 時間かけて 61℃まで昇温し、61～68  
5℃で 6 時間攪拌を続け、ナトリウムフェノレートとビス  
フェノール-S の 2 Na 塩との混合溶液を調製した。こ  
の溶液をジクロロホスファゼンオリゴマー (3 量体 62  
%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3  
%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル  
10 (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液  
580 g に、25℃以下の冷却・攪拌下で滴下後、71  
～73℃で 5 時間攪拌反応した。次に、反応液に、先に  
調製したナトリウムフェノレート溶液を滴下した後、7  
1～73℃で 3 時間反応を継続した。
- 15 反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロルベンゼン  
500 m l に再溶解した後、5% NaOH 水洗浄を 3 回、  
5% 硫酸洗浄、5% 重曹水洗浄、水洗 3 回を行った。有  
機層を濃縮乾固し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄  
色のワックス状物 216 g を得た。
- 20 上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水  
分解塩素 0.05%、重量平均分子量 (Mw) 1030  
(ポリスチレン換算) であり、燐含有率及び CHN 元素

分析値により組成はほぼ



と決定した。

TG / DTA 分析 ; 融解温度  $T_m$  : 103℃、分解開始  
5 温度 : 321℃、5%重量減少温度 : 332℃

残存水酸基量 : 検出限界以下 (アセチル化法)。

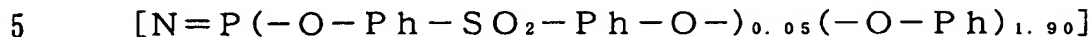
合成例 5 (4, 4'-スルホニルジフェニレン基 (ビス  
フェノール-S 残基) による架橋構造を有するフェノキ  
シホスファゼンの合成)

10 フェノール 37.6 g (0.4 モル) 及び金属ナトリ  
ウム 9.2 g (0.4 グラム原子) を用い、合成例 4 と  
同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 160.0 g (1.70 モル)、ビ  
スフェノール-S 12.5 g (0.05 モル) 及び金  
15 属ナトリウム 41.4 g (1.8 グラム原子) を用い、  
合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートとビスフ  
ェノール-S の 2 Na 塩との混合物を調製した。この混  
合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62  
%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3  
20 %、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル  
(115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液  
580 g に、25℃ 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下

合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物 218 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



残存塩素：0.01% 以下

重量平均分子量 Mw：1080（ポリスチレン換算）

TG/DTA 分析；融解温度 Tm：103℃、分解開始温度：320℃、5%重量減少温度：334℃

10 残存水酸基量（アセチル化法）：検出限界以下。

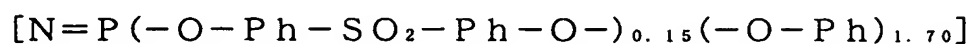
合成例 6（4, 4'-スルホニルジフェニレン基（ビスフェノール-S 残基）による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成）

フェノール 37.6 g（0.4 モル）及び金属ナトリウム 9.2 g（0.4 グラム原子）を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 141.2 g（1.50 モル）、ビスフェノール-S 37.5 g（0.15 モル）及び金属ナトリウム 41.4 g（1.8 グラム原子）を用い、  
20 合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートとビスフェノール-S の 2 Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー（3 量体 62

%、4量体12%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体) 1.0ユニットモル (115.9 g) を含む20%クロルベンゼン溶液 580 g に、25℃以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下  
5 合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物217 gを得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



10 残存塩素：0.03%

重量平均分子量  $M_w$ ：1150 (ポリスチレン換算)

TG/DTA分析；融解温度  $T_m$ ：検出不可、分解開始温度：318℃、5%重量減少温度：335℃

残存水酸基量 (アセチル化法)：検出限界以下。

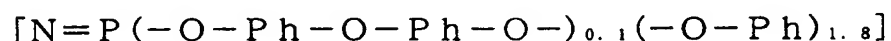
15 合成例7 (4, 4'-オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール94.1 g (1.0モル) 及び金属ナトリウム23.0 g (1.0グラム原子) を用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

20 また、フェノール94.1 g (1.0モル)、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル20.2 g (0.10モル) 及び金属ナトリウム27.6 g

(1.2 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノレートとビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルの 2 Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー(3 量体 62%、  
5 4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル(115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25℃ 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼン  
10 の淡黄色ワックス状物 211 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



残存塩素：0.01% 以下

15 重量平均分子量  $M_w$ ：1100 (ポリスチレン換算)

TG/DTA 分析；融解温度  $T_m$ ：検出不可、分解開始温度：321℃、5% 重量減少温度：328℃

残存水酸基量(アセチル化法)：検出限界以下。

合成例 8(4,4'-オキシジフェニレン基による架橋  
20 構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

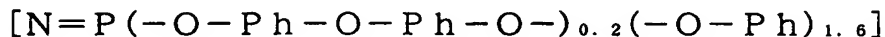
フェノール 94.1 g(1.0 モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g(1.2 グラム原子) を用い、合成例 4

と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、ビス  
(4-ヒドロキシフェニル) エーテル 40.4 g  
(0.20 モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g

- 5 (1.2 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナ  
トリウムフェノラートとビス (4-ヒドロキシフェニル)  
エーテルの 2 Na 塩との混合物を調製した。この混合物  
を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62 %、  
4 量体 12 %、5 量体及び 6 量体 11 %、7 量体 3 %、  
10 8 量体以上 12 % の混合体) 1.0 ユニットモル  
(115.9 g) を含む 20 % クロルベンゼン溶液  
580 g に、25℃以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下  
合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼン  
の淡黄色ワックス状物 212 g を得た。

- 15 分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、  
以下の化合物であることを確認した。



残存塩素 : 0.02 %

重量平均分子量  $M_w$  : 1220 (ポリスチレン換算)

- 20 TG / DTA 分析 ; 融解温度  $T_m$  : 検出できず、分解開  
始温度 : 306℃、5 % 重量減少温度 : 321℃  
残存水酸基量 (アセチル化法) : 検出限界以下。

合成例 9 (4, 4' -チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール 94.1 g (1.0 モル) 及び金属ナトリウム 23.0 g (1.0 グラム原子) を用い、合成例 4  
5 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、4, 4' -チオジフェノール 21.8 g (0.10 モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g (1.2 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートと 4, 4' -チオジフェノールの 2 Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25℃ 以下の冷却・攪拌下で滴下し、  
10 以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物 215 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。

20  $[N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)_{0.1}(-O-Ph)_{1.9}]$

残存塩素 : 0.07%

重量平均分子量  $M_w$  : 1210 (ポリスチレン換算)

T G / D T A 分析 ; 融解温度  $T_m$  : 検出できず、分解開始温度 : 337℃、5%重量減少温度 : 342℃

残存水酸基量 (アセチル化法) : 検出限界以下。

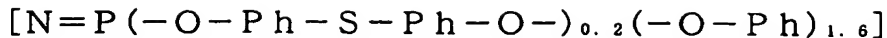
合成例 10 (4, 4'-チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール 94.1 g (1.0 モル) 及び金属ナトリウム 23.0 g (1.0 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、4, 4'-チオジフェノール 43.7 g (0.20 モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g (1.2 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートと 4, 4'-チオジフェノールの 2 Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25℃ 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物 217 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。





残存塩素：0.01%

重量平均分子量  $M_w$ ：1320（ポリスチレン換算）

TG/DTA分析；融解温度  $T_m$ ：検出できず、分解開始温度：341℃、5%重量減少温度：347℃

残存水酸基量（アセチル化法）：検出限界以下。

合成例 11（4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成）

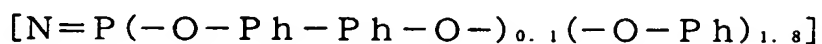
フェノール 94.1 g（1.0 モル）及び金属ナトリウム 23.0 g（1.0 グラム原子）を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g（1.0 モル）、4, 4'-ジフェノール 18.6 g（0.10 モル）及び金属ナトリウム 27.6 g（1.2 グラム原子）を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートと 4, 4'-ジフェノールの 2 Na 塩との混合物を調製した。

この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー（3 量体 62%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12%の混合体）1.0 ユニット  
20 モル（115.9 g）を含む 20% クロルベンゼン溶液  
580 g に、25℃以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下  
合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼン

の淡黄色高粘性物 208 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



5 残存塩素：0.01%

重量平均分子量  $M_w$ ：1210（ポリスチレン換算）

TG/DTA 分析；融解温度  $T_m$ ：検出できず、分解開始温度：338℃、5%重量減少温度：349℃

残存水酸基量（アセチル化法）：検出限界以下。

10 合成例 12（4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成）

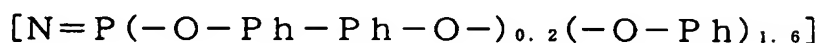
フェノール 94.1 g（1.0 モル）及び金属ナトリウム 23.0 g（1.0 グラム原子）を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

15 また、フェノール 94.1 g（1.0 モル）、4, 4'-ジフェノール 37.2 g（0.20 モル）及び金属ナトリウム 27.6 g（1.2 グラム原子）を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートと 4, 4'-ジフェノールの 2 Na 塩との混合物を調製した。

20 この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー（3 量体 62%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12% の混合体）1.0 ユニット

モル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25℃ 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物 211 g を得た。

- 5 分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



残存塩素：0.01%

重量平均分子量  $M_w$ ：1350 (ポリスチレン換算)

- 10 T G / D T A 分析；融解温度  $T_m$ ：検出できず、分解開始温度：336℃、5% 重量減少温度：347℃  
残存水酸基量 (アセチル化法)：検出限界以下。

#### 参考例 1

- 1 リットル四ツ口フラスコにハイドロキノン 16.5  
15 g (0.15 モル)、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、水酸化リチウム 31.1 g (1.3 モル)、水 52 g 及びトルエン 600 ml の混合物を入れ、次にこの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトル  
20 エン溶液を調製した。

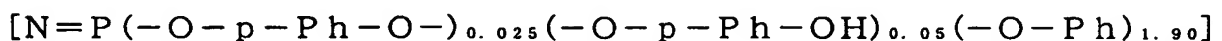
前記反応と並行し、フェノール 103.5 g (1.1 モル)、水酸化ナトリウム 44.0 g (1.1 モル)、

水 50 g 及びトルエン 500 ml の混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、ジクロルホスファゼンオリゴマー（3量体 62%、4量体 12%、5量体及び6量体 11%、7量体 3%、8量体以上 12%の混合体）1.0 ユニットモル

（115.9 g）を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下で 30℃ 以下で滴下した後、110℃ で 3 時間攪拌反応した。次に、反応液に、先に調製したヒドロキノンとフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110℃ で 4 時間反応を継続した。

反応終了後、反応混合物を 3% 水酸化ナトリウム水溶液 1.0 リットルで 3 回洗浄し、次に、水 1.0 リットルで 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を 80℃、3 mmHg 以下で 11 時間加熱真空乾燥して、架橋フェノキシホスファゼンの微黄色粉末 189 g を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは加水分解塩素 0.6% であり、リン含有率及び C H N 元素分析値より、組成がほぼ



であることが判明した。

重量平均分子量  $M_w$  : 780 (ポリスチレン換算)

TG / DTA 分析 ; 明確な融点は示さず、分解開始温度 : 285℃

5 残存水酸基量 (アセチル化法) : 0.2 ミリ当量 / g。

#### 参考例 2

1 リットル四ツ口フラスコにフェノール 160.0 g  
(1.70 モル)、ビスフェノール S 12.5 g  
(0.05 モル)、金属ナトリウム 1.8 グラム原子  
10 及びトルエン 600 ml を入れ、加熱還流し、ビスフェ  
ノール S とフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を  
調製した。

前記反応と並行し、フェノール 37.6 g (0.4 モ  
ル)、金属ナトリウム 9.2 g (0.4 グラム原子) 及  
15 びトルエン 500 ml の混合物を加熱還流し、ナトリウ  
ムフェノラートのトルエン溶液を調製した。このトルエ  
ン溶液に、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体  
62%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量  
体 3%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモ  
20 ル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液  
580 g を、攪拌下で 30℃ 以下で滴下し、以下参考例  
1 と同様に操作し、フェノキシホスファゼンの淡黄色の

ワックス状物 188 g を得た。

上記で得られたフェノキシホスファゼンは、加水分解塩素 1.3 % であり、リン含有率及び C H N 元素分析値より、組成がほぼ

- 5  $[N=P(-O-p-Ph-O-)_0.02(-O-p-Ph-OH)_0.04(-O-Ph)_{1.92}]$  であることが判明した。

重量平均分子量  $M_w$  : 750 (ポリスチレン換算)

T G / D T A 分析 ; 明確な融点を示さず、分解開始温度 : 276 °C

- 10 残存水酸基 (アセチル化法) : 0.2 ミリ当量 / g。

実施例 1 ~ 13

- 芳香族ポリカーボネート樹脂 75 部及び A B S 樹脂 25 部からなる樹脂に、表 1 に記載の難燃剤 (本発明の架橋フェノキシホスファゼン) 及び必要に応じて P T F E  
15 を添加し、ミキサーで混合した後、25 mm / 2 軸混練機を用いて熔融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を得た。

比較例 1

- 合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えてトリ  
20 キシリルホスフェイト (T X P) を使用し、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

比較例 2 ~ 3

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて参考例 1 ～ 2 のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

#### 比較例 4

- 5 難燃剤を添加せず実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 4 で得られた各樹脂組成物を射出成型して 1 / 16 インチの厚さの試験片を作製した。これらの試験片を用いて、UL-94 の試験法  
10 に基づく難燃性の評価と ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。また、成型時のジューシングの有無を調べた。結果を表 1 に示す。

表 1

		難 燃 剤 (部)	P T F E (部)	難燃性 UL-94	熱変形温度 (℃)	成型時の ジュ-シグ	
5	実	1 合成例 1 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	112	無	
		2 合成例 2 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	115	無	
		3 合成例 3 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	111	無	
		4 合成例 1 (12.5)	—	V-0	110	無	
		5 合成例 4 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	113	無	
		6 合成例 5 (15.0)	—	V-0	114	無	
	施	7 合成例 6 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	117	無	
		8 合成例 7 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	114	無	
		9 合成例 8 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	114	無	
		10 合成例 9 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	112	無	
		10 例	11 合成例10 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	113	無
			12 合成例11 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	116	無
13 合成例12 (12.5)	PTFE(0.2)		V-0	118	無		
比較例	1 TXP (12.5)	PTFE(0.2)	V-2	82	有		
	2 参考例 1 (12.5)	PTFE(0.2)	V-1	108	有		
	3 参考例 2 (12.5)	PTFE(0.2)	V-1	108	有		
	4 —	PTFE(0.2)	燃焼	111	—		

この結果より、当該化合物は P T F E を使用せずに所望の難燃性能を発揮し得る化合物であることが確認され、真の非ハロゲン系難燃性付与剤であることが実証された。

実施例 14

ポリ ( 2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレン ) オキシド 70 部 及び ゴム 変性 耐 衝撃 性 ポリスチレン 30 部 からなる樹脂に、合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼン



1 5 部を添加してミキサーで混合した後、25 mm / 2  
軸混練機を用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

#### 実施例 15 ~ 19

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、合  
5 成例 2、3、5、8 又は 10 の架橋フェノキシホスファ  
ゼンをそれぞれ使用し、実施例 14 と同様にして難燃性  
樹脂組成物を得た。

#### 比較例 5

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、レ  
10 ソルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル  
(大八化学(株)製の商品名: CR-733S と同等品)  
を使用する以外は、実施例 14 と同様にして樹脂組成物  
を製造した。

#### 比較例 6

15 合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参  
考例 1 のフェノキシホスファゼンを使用する以外は、実  
施例 14 と同様にして樹脂組成物を製造した。

#### 比較例 7

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参  
20 考例 2 のフェノキシホスファゼンを使用する以外は、実  
施例 14 と同様にして樹脂組成物を製造した。

#### 比較例 8

難燃剤を添加せず実施例 1 4 と同様にして樹脂組成物を製造した。

実施例 1 4 ～ 1 9 及び比較例 5 ～ 8 で得られた各樹脂組成物を射出成型して 1 / 1 6 インチの厚さの試験片を作製し、実施例 1 と同様に、UL-94 の試験法に基づく難燃性の評価と ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。また、成型時のジューシングの有無を調べた。結果を表 2 に示す。

表 2

		難燃性能	熱変形温度 (°C)	ジューシング
10	1 4	V-0	1 3 0	無
	実 1 5	V-0	1 3 1	無
	施 1 6	V-0	1 2 8	無
	例 1 7	V-0	1 3 1	無
	1 8	V-0	1 3 3	無
	1 9	V-0	1 3 0	無
	比 5	V-2	1 1 0	有
15	較 6	V-2	1 1 5	有
	例 7	V-2	1 1 2	有
	8	燃焼	1 3 3	—

## 実施例 2 0

芳香族ポリカーボネート樹脂 1 0 0 部に、合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼン 5 部を添加してミキサーで混合した後、25mm 径 2 軸混練機を用いて熔融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を得た。

この組成物を射出成型して厚さ 1 / 16 インチ試験片を作製した。この試験片を用いて、UL-94 の試験法に基づく難燃性の評価と ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 130℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

#### 実施例 21

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 132℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

#### 比較例 9

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参考例 1 のフェノキシホスファゼン化合物を使用し、実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、樹脂組成物の難燃性は V-2、熱変形温度は 118℃であり、成型時にジューシングが認められた。

#### 比較例 10

難燃剤を添加せず実施例 20 と同様にして試験片を作

製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、樹脂組成物の難燃性は V-2、熱変形温度は 132℃であった。

## 実施例 22

- 5 芳香族ポリカーボネート樹脂 70 部及びポリブチレンテレフタレート樹脂 30 部からなる樹脂に、合成例 3 の架橋フェノキシホスファゼン 12.5 部を添加してミキサーで混合した後、25mm 径 2 軸混練機を用いて熔融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組  
10 成物から実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 130℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

## 実施例 23

- 15 合成例 3 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例 22 と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物を製造した。この樹脂組成物から実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、  
20 上記樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 133℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

## 比較例 11

合成例 3 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参考例 2 のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例 2 2 と同様にして、樹脂組成物を製造した。この樹脂組成物から実施例 2 0 と同様にして試験片を作製し、実施例 5 2 0 と同様の評価を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V - 2、熱変形温度は 1 2 5 ℃であり、成型時にジュージングが認められた。

#### 比較例 1 2

難燃剤を添加せず、実施例 2 2 と同様にして、樹脂組成物を製造した。この樹脂組成物から実施例 2 0 と同様にして試験片を作製し、実施例 2 0 と同様の評価を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V - 2、熱変形温度は 1 3 2 ℃であった。

#### 実施例 2 4

15      ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂 1 0 0 部に、合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼン 1 0 部を添加してワニス調製し、これをガラスクロスに含浸した後乾燥してプレプリグを作製した。続いて、プリプレグを所定枚数重ね、1 6 0 ℃以上で加熱プレスして厚さ 1 / 1 6 インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。この試験片を用いて U L - 9 4 の試験法に基づき難燃性の評価を行った結果、難燃性は V - 0 で

あった。また加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

#### 実施例 25 ～ 28

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成  
5 例 3、5、8 又は 10 の架橋フェノキシホスファゼンを  
それぞれ使用し、実施例 24 と同様にして試験片を作製  
し、実施例 24 と同様にして難燃性の評価を行った。そ  
の結果、いずれも難燃性は V-0 であり、加熱プレス時  
にジューシングは認められなかった。

#### 10 比較例 13

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、レ  
ゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル  
(大八化学(株)製の商品名: CR-733S と同等品)  
を使用し、実施例 24 と同様にして試験片を作製し、実  
15 施例 24 と同様にして難燃性の評価を行った。その結果、  
難燃性は V-2 であり、加熱プレス時にジューシングが  
認められた。

#### 比較例 14

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参  
20 考例 2 のフェノキシホスファゼン化合物を使用し、実施  
例 24 と同様にして試験片を作製し、実施例 24 と同様  
にして難燃性の評価を行った。その結果、難燃性は V-

2 であり、加熱プレス時にジューシングが認められた。

#### 比較例 1 5

難燃剤を添加せず、実施例 2 4 と同様にして試験片を作製し、実施例 2 4 と同様にして難燃性の評価を行った。

- 5 試験片は燃焼してしまい、難燃性は全く発現されなかった。

#### 実施例 2 9

- 芳香族ポリカーボネート樹脂 7 5 部及び A B S 樹脂 2 5 部からなる樹脂に、合成例 5 の架橋フェノキシホス  
10 ファゼン 1 2. 5 部及びチタン酸カリウム繊維（大塚化学（株）製、商品名：T I S M O N - 1 0 2、以下同じ）7. 5 部を添加し、ミキサーで混合した後、2 5 m m 径 2 軸混練機を用いて熔融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を製造した。

- 15 この組成物を射出成型して厚さ 1 / 1 6 インチの試験片を作製し、これらの試験片を用いて U L - 9 4 の試験法に基づく難燃性の評価及び A S T M の D - 6 4 8 に準じて熱変形温度の測定を行った。また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の  
20 有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表 3 に示す。

#### 実施例 3 0 ~ 3 1

チタン酸カリウム繊維に代えてカオリン又はマイカをそれぞれ使用し、実施例 29 と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例 29 と同様にしてこれらの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定  
5   を行い、また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表 3 に示す。

### 実施例 3 2

10   実施例 29 において、更に P T F E   0.5 部を添加して、実施例 29 と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例 29 と同様にしてこの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、  
15   成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表 3 に示す。

### 実施例 3 3

合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 7 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例  
20   29 と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例 29 と同様にしてこの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時におけ



るジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表3に示す。

#### 実施例 3 4

- 5      芳香族ポリカーボネート樹脂 75 部及び A B S 樹脂  
25 部からなる樹脂に代えて、ポリ (2, 6 - ジメチル  
- 1, 4 - フェニレン) オキシド 70 部及びゴム変性  
耐衝撃性ポリスチレン 30 部からなる樹脂を使用し、実  
10      施例 29 と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例 29  
と同様にしてこの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃  
性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時に  
おけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの  
発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調  
べた。これらの結果を表3に示す。

#### 15      実施例 3 5

- ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 部に、合成例  
5 の架橋フェノキシホスファゼン 15 部及びチタン酸カ  
リウム繊維 7.5 部を添加してワニスを調製し、これを  
ガラスクロスに含浸した後乾燥してプリプレグを作製し  
20      た。続いて、このプリプレグを所定枚数重ね、160℃  
以上で加熱プレスして厚さ 1 / 16 インチのガラスエポ  
キシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。こ

これらの試験片を用いてUL-94の試験法に基づく難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行った。また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について  
5 調べた。これらの結果を表3に示す。

### 比較例16～18

合成例5の架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、参考例1のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例29、34又は35と同様にそれぞれ試験片を作製し、  
10 難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表3に示す。

表 3

15	難燃性能		熱変形温度	成型時の	成型時の	成型時の
			(℃)	ジューシング	揮発ガス	の変色
	29	V-0	122	無	無	無
実	30	V-0	129	無	無	無
	31	V-0	124	無	無	無
施	32	V-0	122	無	無	無
	33	V-0	120	無	無	無
例	34	V-0	140	無	無	無
20	35	V-0	—	無	無	無
	比16	V-2	115	有	有	有
	較17	V-2	136	有	有	有
	例18	V-2	—	無	無	有

## 実施例 3 6

芳香族ポリカーボネート樹脂 75 部及び A B S 樹脂  
25 部からなる樹脂組成物 100 部、トリフェニルホス  
フェート 5.0 部、合成例 5 の架橋フェノキシホスファ  
5 ゼン 5.0 部及びポリテトラフルオロエチレン（商品名  
：G-307、旭硝子（株）製）0.6 部をミキサーで  
混合した後、25mm 径 2 軸混練機を用いて熔融混練し、  
難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例  
29 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱  
10 変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの  
有無について調べた。その結果、難燃性は V-0、熱変  
形温度は 96℃であり、成型時にジューシングは認めら  
れなかった。

## 実施例 3 7

15 トリフェニルホスフェートに代えてレゾルシノールピ  
ス（2,6-ジメチルフェニルホスフェート）を使用す  
る以外は、実施例 3 6 と同様にして難燃性樹脂組成物  
を得た。この樹脂組成物から実施例 29 と同様にして試験  
片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、  
20 成型時におけるジューシングの有無について調べた。そ  
の結果、難燃性は V-0、熱変形温度は 102℃であり、  
成型時にジューシングは認められなかった。

### 実施例 3 8

合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 1 0 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例 3 6 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 2 9 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 1 1 3 ℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

### 10 比較例 1 9

合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて参考例 2 のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例 3 6 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 2 9 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V - 2、熱変形温度は 1 0 9 ℃であり、成型時にジューシングが認められた。

### 実施例 3 9

20 ポリカーボネート樹脂と A B S 樹脂との混合樹脂に代えて変性 P P E 樹脂（商品名：ザイロン X 9 1 0 8、旭化成工業（株）製）を使用し、実施例 3 6 と同様にして

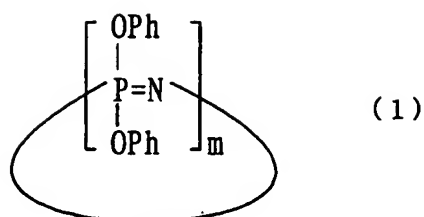
難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例  
29と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱  
変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの  
有無について調べた。その結果、難燃性はV-0、熱変  
5 形温度は130℃であり、成型時にジューシングが認め  
られなかった。

#### 比較例 20

合成例5の架橋フェノキシホスファゼンに代えて参考  
例2のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例39と  
10 同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物か  
ら実施例29と同様にして試験片を作製し、難燃性の評  
価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジュー  
シングの有無について調べた。その結果、難燃性はV-  
2、熱変形温度は125℃であり、成型時にジューシン  
15 グが認められた。

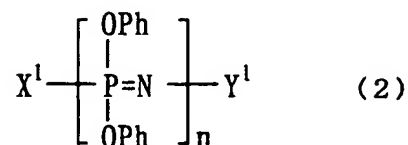
## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (1)



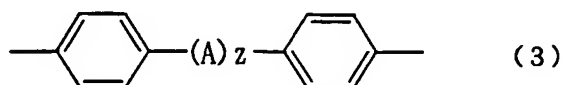
[式中  $m$  は 3 ~ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。]

で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び一般式 (2)



[式中  $\text{X}^1$  は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$  又は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$  を示し、 $\text{Y}^1$  は基  $-\text{P}(\text{OPh})_4$  又は基  $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$  を示す。 $n$  は 3 ~ 10000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。]

で表される直鎖又は分枝鎖状フェノキシホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び一般式 (3)

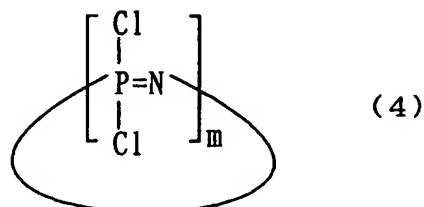


[式中 A は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$  又は

—O—を示す。zは0又は1を示す。]

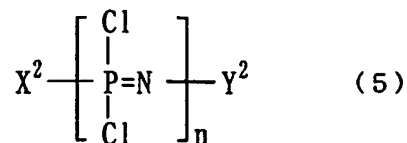
で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(c) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の分子内にフリーの水酸基を有していないことを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物。

2. 一般式(4)



15 [式中mは前記に同じ。]

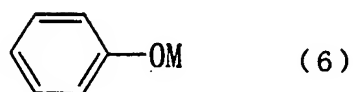
で表される環状ジクロルホスファゼン化合物及び一般式(5)



20 [式中 $\text{X}^2$ は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2$ 又は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{Cl})$ を示し、 $\text{Y}^2$ は基 $-\text{P}(\text{Cl})_3$ 又は基 $-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})_2$ を示す。nは前記に同じ。]

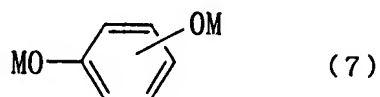
で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式(6)

5



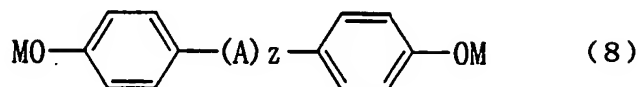
〔式中Mはアルカリ金属を示す。〕

で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式(7)



10 〔式中Mは前記に同じ。〕

で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)



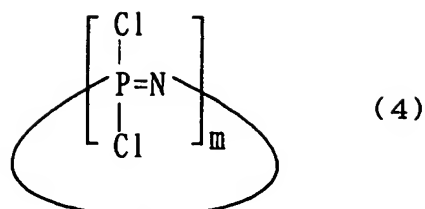
〔式中A、z及びMは前記に同じ。〕

15 で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物に上記一般式(6)で表されるアルカリ金属フェノラートを更に反応させて得られる請求の範囲第1項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物。

20

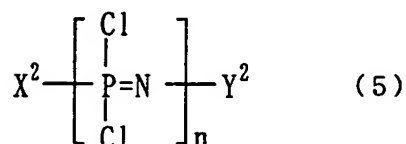
3. 一般式(4)





〔式中  $m$  は 3 ～ 25 の整数を示す。〕

5 で表される環状ジクロルホスファゼン化合物及び一般式 (5)



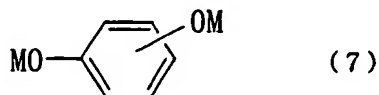
〔式中  $\text{X}^2$  は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2$  又は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{Cl})_2$  を示し、 $\text{Y}^2$  は基  $-\text{P}(\text{Cl})_3$  又は基  $-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})_2$  を示す。 $n$  は 3 ～ 1000 の整数を示す。〕

で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式 (6)



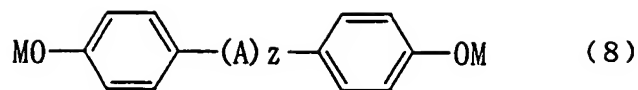
〔式中  $M$  はアルカリ金属を示す。〕

で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式 (7)



〔式中  $M$  は前記に同じ。〕

で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式 (8)



〔式中 M は前記に同じ。A は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$  又は  $-\text{O}-$  を示す。z は 0 又は 1 を示す。〕

5 で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物に上記一般式 (6) で表されるアルカリ金属フェノラートを更に反応させることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造法。

4. 請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物を有効成分とする難燃剤。

5. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求の範囲第 4 項に記載の難燃剤を 0.1 ~ 100 重量部配合した難燃性樹脂組成物。

6. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求の範囲第 4 項に記載の難燃剤 0.1 ~ 100 重量部及び無機質充填剤 0.01 ~ 50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

20 7. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求の範囲第 4 項に記載の難燃剤 0.1 ~ 50 重量部及びハロゲン含有しない有機リン化合物 0.1 ~

5 0 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

8. 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し、請求の範囲第 4 項に記載の難燃剤 0. 1 ~ 1 0 0 重量部及びフッ素樹脂 0. 0 1 ~ 2. 5 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

5 9. 請求の範囲第 5 項、第 6 項、第 7 項又は第 8 項に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

10. 請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物及び熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む  
10 難燃性樹脂成形体。

11. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 1 0 0 重量部に対し、請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物を 0. 1 ~ 1 0 0 重量部含む難燃性樹脂成形体。

15 12. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 1 0 0 重量部に対し、請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物 0. 1 ~ 1 0 0 重量部及び無機質充填剤 0. 0 1 ~ 5 0 重量部を含む難燃性樹脂成形体。

20 13. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 1 0 0 重量部に対し、請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物 0. 1 ~ 5 0 重量部及びハロゲンを含わない有機リン化合物 0. 1 ~ 5 0 重量部を含む難燃性樹脂

成形体。

14. 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物 0.1 ~ 100 重量部及びフッ素樹脂 0.01 ~ 2.5 重量部を含む難燃性樹脂成形体。
- 5

10

15

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04256

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00, C09K21/12, C09K21/14																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00, C09K21/12, C09K21/14																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PA</td> <td>JP, 11-255876, A (Otsuka Kagaku K.K.), 21 September, 1999 (21.09.99) &amp; WO, 99/46314, A1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 53-98359, A (Armstrong Cork Company), 28 August, 1978 (28.08.78) &amp; GB, 1600038, A &amp; DE, 2758748, A1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 52-119700, A (Armstrong Cork Company), 07 October, 1977 (07.10.77) &amp; GB, 1579653, A &amp; DE, 2712542, A1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 50-34097, A (Horizons Research Co., Ltd., Fujimi Incorporated), 02 April, 1975 (02.04.75) &amp; GB, 1413785, A &amp; DE, 2428124, A1</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	PA	JP, 11-255876, A (Otsuka Kagaku K.K.), 21 September, 1999 (21.09.99) & WO, 99/46314, A1	1-14	A	JP, 53-98359, A (Armstrong Cork Company), 28 August, 1978 (28.08.78) & GB, 1600038, A & DE, 2758748, A1	1-14	A	JP, 52-119700, A (Armstrong Cork Company), 07 October, 1977 (07.10.77) & GB, 1579653, A & DE, 2712542, A1	1-14	A	JP, 50-34097, A (Horizons Research Co., Ltd., Fujimi Incorporated), 02 April, 1975 (02.04.75) & GB, 1413785, A & DE, 2428124, A1	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
PA	JP, 11-255876, A (Otsuka Kagaku K.K.), 21 September, 1999 (21.09.99) & WO, 99/46314, A1	1-14															
A	JP, 53-98359, A (Armstrong Cork Company), 28 August, 1978 (28.08.78) & GB, 1600038, A & DE, 2758748, A1	1-14															
A	JP, 52-119700, A (Armstrong Cork Company), 07 October, 1977 (07.10.77) & GB, 1579653, A & DE, 2712542, A1	1-14															
A	JP, 50-34097, A (Horizons Research Co., Ltd., Fujimi Incorporated), 02 April, 1975 (02.04.75) & GB, 1413785, A & DE, 2428124, A1	1-14															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 01 November, 1999 (01.11.99)		Date of mailing of the international search report 16 November, 1999 (16.11.99)															
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer															
Facsimile No.		Telephone No.															

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>4</sup> C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00, C09K21/12, C09K21/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>4</sup> C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00, C09K21/12, C09K21/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 11-255876, A (大塚化学株式会社) 21. 9月. 1999 (21. 09. 99) &WO, 99/46314, A1	1 ~ 14
A	JP, 53-98359, A (アームストロング・ヨーク・カンパニー) 28. 8月. 1978 (28. 08. 78) &GB, 1600038, A &DE, 2758748, A1	1 ~ 14
A	JP, 52-119700, A (アームストロング・ヨーク・カンパニー) 7. 10月. 1977 (07. 10. 77) &GB, 1579653, A &DE, 2712542, A1	1 ~ 14
A	JP, 50-34097, A (ホライズンズ、リサーチ、インコーポレーテッド) 2. 4月. 1975 (02. 04. 75) &GB, 1413785, A &DE, 2428124, A1	1 ~ 14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 11. 99

国際調査報告の発送日

16.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443